



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0164534
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 1/02 (2006.01) C22B 26/12 (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01) C22B 3/26 (2006.01)
C25C 7/00 (2006.01) C25C 7/02 (2006.01)
C25C 7/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25C 1/02 (2013.01)
C22B 26/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7033296
(22) 출원일자(국제) 2023년03월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/064204
(87) 국제공개번호 WO 2023/173133
국제공개일자 2023년09월14일
(30) 우선권주장
63/319,210 2022년03월11일 미국(US)
63/339,479 2022년05월08일 미국(US)

(71) 출원인
에너지 익스플로레이션 테크놀로지스, 인크.
미국 78754 텍사스주 오스틴 헤드웨이 서클 1624
(72) 발명자
후 마이클 지
미국 78754 텍사스 오스틴 헤드웨이 서클 1624 에
너지 익스플로레이션 테크놀로지스 인크 내
팻와르드한 아미트
미국 78754 텍사스 오스틴 헤드웨이 서클 1624 에
너지 익스플로레이션 테크놀로지스 인크 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김성은

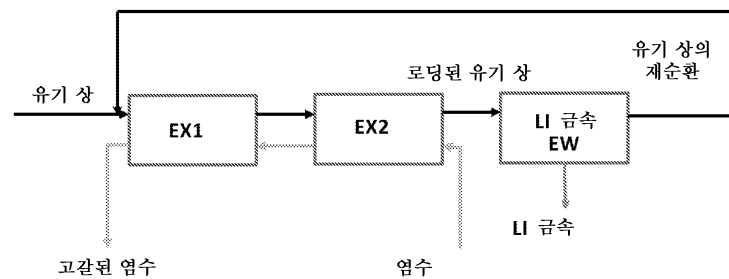
전체 청구항 수 : 총 46 항

(54) 발명의 명칭 리튬 금속을 리튬 염수 용액으로부터 직접 제조하는 방법

(57) 요약

용매 추출과 전해채취가 조합된 공정을 통해 리튬을 염수 용액으로부터 직접 추출하기 위한 방법(들) 및 장치가 제공된다. 이러한 방법은 비-수성 용액으로부터의 리튬 금속의 전기침착과 통합된 용매 추출을 포함하며, 추가로 용매 재생을 특징으로 한다. 상용성 용매를 통해 염수로부터 직접 리튬 금속을 회수하면 리튬 금속 제조를 위한 현재의 용융 염 전해 방법과 관련된 운용 및 자본 비용이 현저히 절감될 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

C22B 3/22 (2021.05)
C22B 3/26 (2023.08)
C25C 7/007 (2013.01)
C25C 7/02 (2013.01)
C25C 7/04 (2013.01)

(72) 발명자

구 조지 와이

미국 78754 텍사스 오스틴 헤드웨이 서클 1624 에
너지 익스플로레이션 테크놀로지스 인크 내

카플린 데이비드

미국 78754 텍사스 오스틴 헤드웨이 서클 1624 에
너지 익스플로레이션 테크놀로지스 인크 내

그룬디쉬 니콜라스 에스

미국 78754 텍사스 오스틴 헤드웨이 서클 1624 에
너지 익스플로레이션 테크놀로지스 인크 내

체레디 수만스

미국 78754 텍사스 오스틴 헤드웨이 서클 1624 에
너지 익스플로레이션 테크놀로지스 인크 내

에간 티그 엠

미국 78754 텍사스 오스틴 헤드웨이 서클 1624 에
너지 익스플로레이션 테크놀로지스 인크 내

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 금속을 제조하는 방법이며,

(A) 리튬 염수를 용매로 추출하여 리튬 용액을 수득하는 단계; 및

(B) 리튬 용액을 전압 또는 전류에 노출시켜 리튬 금속을 수득하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 리튬 금속이 적어도 80%의 순도를 갖는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 리튬 금속이 적어도 90%의 순도를 갖는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 리튬 금속이 적어도 95%의 순도를 갖는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 염수가 0.3 ppm 초과인 리튬을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 염수가 약 50 ppm 내지 약 75,000 ppm의 리튬을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 염수가 약 100 ppm 내지 약 40,000 ppm의 리튬을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 용매가 물에 대해 비혼화성인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 용매가 물보다 리튬에 대해 더 큰 용해도를 갖는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 용매가 유기 용매인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 용매가 극성 비양성자성 용매인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 용매가 C1-C6 디알킬 카르보네이트인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 용매가 디에틸 카르보네이트인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 용매를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 용액을 제2 용매로 추출하여 정제된 리튬 용액을 수득하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 리튬 용액 대신에 정제된 리튬 용액을 전압 또는 전류에 노출시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 17

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 용매가 용매보다 상기 전압에서 증가된 안정성을 갖는 것인 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 두 개의 전극을 사용하여 전압 또는 전류를 인가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 세 개의 전극을 사용하는 것을 포함하는 방법.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 작업 전극, 상대 전극 및 기준 전극을 사용하는 것을 포함하는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 약 -6 V 내지 약 6 V의 전압을 인가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 전압이 약 -5 V 내지 약 5 V인 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 전압이 약 -4 V 내지 약 4 V인 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 연속적으로 수행되는 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬 용액을, 리튬 용액이 전압 또는 전류에 노출된 후 추출 단계로 되돌려보내는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 다른 가용성 불순물 이온을 갖거나 갖지 않는 리튬 함유 용액 또는 리튬 염수를 리튬 선택적 멤브레인에 노출시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 다른 가용성 불순물 이온을 갖거나 갖지 않는 리튬 함유 용액 또는 리튬 염수가, 전압이 인가되는 동안, 리튬 선택적 멤브레인에 노출되는 것인 방법.

청구항 28

제26항에 있어서, 다른 가용성 불순물 이온을 갖거나 갖지 않는 리튬 함유 용액 또는 리튬 염수가, 전압이 인가되기 전에, 리튬 선택적 멤브레인에 노출되는 것인 방법.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬이 캐소드 상에 침착되는 것인 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 리튬이 금속 캐소드 상에 침착되는 것인 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 리튬이 구리 캐소드 상에 침착되는 것인 방법.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬이 물투물 방법으로 침착되는 것인 방법.

청구항 33

리튬 금속을 수득하기 위한 장치이며,

(A) 추출 챔버,

(B) 도금 챔버

를 포함하고,

여기서 추출 챔버는 도금 챔버와 유체 소통하고;

여기서 도금 챔버는 캐소드를 포함하고 추출 챔버는 애노드를 포함하는 것인

장치.

청구항 34

제33항에 있어서, 리튬 선택적 멤브레인을 추가로 포함하는 장치.

청구항 35

제33항 또는 제34항에 있어서, 리튬 선택적 멤브레인이 추출 챔버와 도금 챔버 사이에 위치한 것인 장치.

청구항 36

제33항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 애노드 및 캐소드에 연결되어 전압 또는 전류를 전달할 수 있는 전원을 추가로 포함하는 장치.

청구항 37

제33항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 도금 챔버가 제2 기준 전극을 추가로 포함하는 것인 장치.

청구항 38

제33항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 캐소드가 물투물 침착을 허용하도록 구성된 것인 장치.

청구항 39

제33항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 추출 챔버가 챔버 내에서의 액체의 혼합을 허용하도록 구성된 것인 장치.

청구항 40

제33항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 추출 챔버가 챔버로부터의 액체의 일부만이 도금 챔버 내로 유동

하는 것을 허용하도록 구성된 것인 장치.

청구항 41

제33항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 추출 챔버가 챔버로부터의 액체의 일부만이 데시칸트 챔버를 통과 한 후 도금 챔버 내로 유동하는 것을 허용하도록 구성된 것인 장치.

청구항 42

리튬 (Li)을 이동하는 금속 호일 상에 캐소드 전기침착시키기 위한 시스템이며,

(A) 적어도 리튬-함유 용액을 보유하는 격납 셀;

(B) 격납 셀 내에서 연장된 상대 전극; 및

(C) 격납 셀 내에서 연장된 작업 전극

을 포함하고,

여기서 작업 전극은 물투를 운반 시스템을 통해 리튬-함유 용액을 통해 연속적으로 이동하도록 구성된 금속 호일을 포함하고, 상대 전극 및 작업 전극은 리튬-함유 용액을 통해 연장된 금속 호일 상에의 리튬의 전기침착을 구동하는 방식으로 충전되도록 구성된 것인

시스템.

청구항 43

제42항에 있어서, 격납 셀에 보유되고 상대 전극과 작업 전극 사이에 위치한 양이온 교환 멤브레인을 추가로 포함하며, 양이온 교환 멤브레인과 격납 셀은 함께 제1 챔버 및 제2 챔버를 규정하고, 제1 챔버는 작업 전극을 보유하고 리튬-함유 유기 용액을 포함하도록 구성되고, 제2 챔버는 상대 전극을 보유하고 리튬-함유 수용액을 포함하도록 구성된 것인 시스템.

청구항 44

제43항에 있어서, 양이온 교환 멤브레인이 제1 양이온 교환 멤브레인을 규정하고, 시스템이 격납 셀 내에 제2 양이온 교환 멤브레인을 추가로 포함하고, 제1 및 제2 양이온 교환 멤브레인이 그들 사이의 샌드위치된 액체 멤브레인을 규정하고, 샌드위치된 액체 멤브레인이 그의 내부에 리튬 용매를 포함하는 것인 시스템.

청구항 45

제42항에 있어서, 금속 호일을 보유하는 일련의 중간 수송 물을 추가로 포함하며, 중간 수송 물은 복수의 호일 섹션의 규정을 용이하게 하도록 구성되고, 주어진 호일 섹션은 인접한 한 쌍의 중간 수송 물들 사이에서 규정되고, 상대 전극은 애노드의 형태이고, 애노드는 복수의 애노드 연장부를 규정하고, 적어도 하나의 애노드 연장부는 동반된 한 쌍의 인접한 호일 섹션들 사이에서 연장되도록 구성된 것인 시스템.

청구항 46

리튬 (Li)을 금속 호일 상에 캐소드 전기침착시키기 위한 시스템이며,

(A) 격납 셀;

(B) 격납 셀 내에서 연장된 상대 전극; 및

(C) 격납 셀 내에서 연장된 작업 전극으로서, 금속 호일을 포함하는 작업 전극

을 포함하고,

여기서 양이온 교환 멤브레인이 격납 셀에 보유되고 상대 전극과 작업 전극 사이에 위치하고, 양이온 교환 멤브레인과 격납 셀은 함께 제1 챔버 및 제2 챔버를 규정하고, 제1 챔버는 작업 전극을 보유하고 리튬-함유 유기 용액을 포함하도록 구성되고, 제2 챔버는 상대 전극을 보유하고 리튬-함유 수용액 또는 리튬-함유 염수 중 적어도 하나를 갖도록 구성되고, 상대 전극 및 작업 전극은 양이온 교환 멤브레인을 통한 리튬 이온의 이동 및 리튬-함유 유기 용액과 접촉하는 금속 호일 상에의 리튬의 전기침착 둘 다를 구동하는 방식으로 충전되도록 구성된 것

인
시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2022년 3월 11일에 출원된 미국 가출원 제63/319,210호, 및 2022년 5월 8일에 출원된 미국 가출원 제 63/339,479호에 기초한 우선권의 혜택을 주장하며, 상기 가출원 둘 다의 전체 내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0002] 배경

[0003] 1. 기술 분야

[0004] 본 개시내용은 일반적으로 리튬 금속을 제조하는 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 개시내용은 염수 용액으로부터 직접 기관 상에 전기화학적으로 침착된 리튬 금속을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 2. 관련 기술의 설명

[0006] 리튬 금속 및 그의 합금의 대부분은 현재 용융 염 전해를 통해 제조된다. 이러한 용융 염 전해 공정은 전해질로서의 염화리튬과 염화칼륨의 공용 혼합물, 흑연 애노드, 및 스테인리스강 캐소드를 사용하여 수행된다. KCl을 전해질 혼합물에 첨가하여 KCl-LiCl 혼합물의 용점을 순수한 LiCl의 용점인 $>600^{\circ}\text{C}$ 에 비해 $\sim 400\text{--}420^{\circ}\text{C}$ 로 낮춘다. 이러한 전해 공정은 97% 초과와 순도를 갖는 용융된 리튬 금속이 캐소드에서 생성되게 하는데, 왜냐하면 LiCl의 분해 전압이 KCl에 비해 더 낮기 때문이다. 이러한 공정은 고순도 리튬 금속이 생성되게 하지만, 400°C 초과와 작업 온도는 공정을 에너지 집약적이게 하고, 애노드에서 생성되는 염소 기체 (Cl_2)는 그의 높은 독성으로 인해 바람직하지 않은 부산물이다. 그러므로, 고순도 리튬 금속을 제조하는 신규한 방법을 개발할 필요성이 여전히 있다.

발명의 내용

[0007] 요약

[0008] 본 개시내용에서는 용매 추출-전해채취(electrowinning) 공정을 통해 정상 주위 온도에서 100 ppm 내지 20,000 ppm의 범위의 리튬 농도를 가질 수 있는 수성 염수 용액으로부터 직접 리튬을 도금하기 위한 방법 및 장치가 개시된다. 이러한 공정은 물에 대해 비혼화성인 용매를 사용하여 리튬 선택적 용매 추출을 수행하고, 리튬이 함침된 용매로부터 리튬을 전해채취한 후에 상기 용매를 추가적인 리튬 추출을 위해 재순환시키는 것을 포함한다. 이러한 공정은 리튬-이온을 스트리핑하여 수성 상으로 되돌려보내는 대신에 물에 대해 비혼화성인 용매의 존재 하의 리튬 금속의 전해채취를 활용한다는 사실로 인해 독특하다. 기본 금속과 달리, 리튬을 수성 상으로부터 전해채취하는 것은 리튬 금속과 물의 높은 반응성으로 인해 불가능하다는 것을 유념해야 한다. 이러한 방안은 또한 용매 추출 공정을 단순화하는데, 왜냐하면 스트리핑 의무가 전해채취에 의해 수행됨으로 인해 스트리핑을 포함하는 공정의 절반이 더 이상 필요하지 않기 때문이다. 이러한 공정의 또 다른 이점은 그것이 담수를 필요로 하지 않는다는 것이며, 이는 리튬이 채굴되는 외파로 떨어져 있는 극도로 건조한 지역, 예컨대 사막 환경 및 남미의 "리튬 삼각지대" (아르헨티나, 볼리비아, 및 칠레)에서 중요하다. 리튬 염과 상용성인 용매를 통해 염수로부터 직접 리튬 금속을 전기도금 또는 전해채취하면, 현재의 리튬 금속 제조 방법과 관련된 운용 및 자본 비용이 현저히 절감되고 공정이 크게 단순화될 것이다. 전해채취는 또한 적합한 용매의 다성분 용액으로부터 금속을 선택적으로 추출하는 데 사용될 수 있다. 이러한 공정에서 작업 전극 기관 상에 침착된 리튬 금속은 1차 또는 2차 리튬 금속 배터리를 위한 리튬 금속 전극 제작에 사용되기 위해 추가로 정제될 수 있다. 이러한 공정은 용융 염 전해 공정에 이어 리튬 금속 주괴의 주조 및 압출을 필요로 하는 현재의 최첨단 상업적 리튬 금속 제조 방법보다 더 적은 에너지 및 비용을 필요로 한다.

[0009] 한 실시양태에서, 본 개시내용에서는, 주요 염 불순물, 예컨대 염화나트륨, 염화칼륨, 염화마그네슘 및 염화칼슘뿐만 아니라 봉산에 비해, 용액 중 리튬 염에 대해 더 큰 친화성을 갖는, 물에 대해 비혼화성인 추가적인 용매와 염수를 배합할 것을 필요로 하는 공정이 개시된다. 또한, 용매는 넓은 전기화학적 안정성 창(window)을 갖는다는 이점이 있다. 첨가된 용매는 LiCl과 같은 리튬 염에 대한 높은 용해도를 가져야 하고, 염수 용액에

대해 비혼화성이어야 하며, 넓은 전기화학적 안정성 창을 가져야 한다. 염수 용액과 추가적인 용매를 혼합하여 리튬 염이 염수로부터 첨가된 용매로 전달될 수 있게 한다. 이어서 혼합물을 그대로 두어 분리되도록 하여, 이제 리튬 염으로 포화된, 첨가된 용매, 및 리튬 염이 고갈된, 비혼화성 수성 염수가 분리된다. 리튬 염이 로딩된 용매는 전기화학 셀로 연속적으로 넘쳐 흐르거나 부족하게 흐름으로써, 리튬 금속이 캐소드 기관 상에 전기도금되게 한다. 이제 리튬이 고갈된, 물에 대해 비혼화성인 용매 상은, 연속 추출을 위해, 재순환되고, 새로이 유입되는 리튬 염 함유 염수와 접촉한다.

[0010] 또 다른 실시양태에서, 본 개시내용에서는 염화리튬의 용매 추출을 리튬 염수 용액과 배합된 수소야금 분리에 대한 리튬 염 선택성을 갖는 한 가지 용매를 사용하여 수행할 수 있는 공정이 제공된다. 염수 용액과 추가적인 용매를 혼합하여 리튬 염이 염수로부터 첨가된 용매로 전달될 수 있게 한다. 이러한 용매를 이제 리튬 전기도금에 요망되는 특성을 갖는 제2 용매와 접촉시켜 리튬이 이러한 제2 용매로 전달되게 한다. 용매화된 리튬 염을 갖는 이러한 제2 용매를 추출하여 전기화학 셀에서 사용하여 리튬 금속이 캐소드 기관 상에 도금되게 할 수 있다. 제1 및 제2 고갈된 용매 둘 다를 재순환시킨다.

[0011] 또 다른 실시양태에서, 본 개시내용에서는 리튬-이온이 농축된 리튬 염수 용액으로부터 대안적인 용매 매질로 전달되어 전자 전도성 기관 상에 리튬 금속으로서 도금되는 것을 보조하는 데 양이온 교환 멤브레인을 사용할 수 있는 공정이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0012] 개시내용의 특징, 이점 및 목적뿐만 아니라 명백해질 수 있는 다른 것들을 달성하고 더 상세히 이해할 수 있도록, 상기에 간략하게 요약된 본 발명의 더 구체적인 설명은 본 명세서의 일부를 형성하는 첨부된 도면에 도시된 실시양태를 참조하여 이루어질 수 있다. 그러나, 도면은 본 발명의 예시적인 실시양태만을 도시하므로 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다는 것을 유념해야 하는데, 왜냐하면 본 발명은 다른 동등하게 효과적인 실시양태를 허용할 수 있기 때문이다.

도 1은 용매 추출과 전해채취가 조합된 방안을 통해 리튬 염수 용액으로부터 직접 리튬 금속을 수득하는, 개시된 방법의 한 실시양태의 개략도를 보여준다.

도 2는 용매 중 리튬 염으로 이루어진 용액으로부터 직접 리튬 금속을 캐소드 기관 상에 도금하기 위한 전해채취 공정에 사용되는 전기화학 셀의 개략도를 보여준다.

도 3은 도 2에 도시화된 기본형 3-전극 셀의 광학 사진을 보여준다.

도 4는 도 3에 나와 있는 3-전극 셀의 내부의 광학 사진을 보여준다.

도 5는 개념을 뒷받침하기 위한 전체 기본형 장치구성의 광학 사진을 보여준다. 상기 장치구성은 리튬 전해채취 공정 동안 전기화학적 매개변수를 제어하기 위해 전위차계에 연결된 3-전극 셀로 이루어진다.

도 6은 전해질로서 1 M LiPF_6 -DEC 용액을 포함하는 전기화학 셀에서 리튬 금속이 구리 캐소드 상에 전기침착되는 동안 수득된 전압전류도 (또는 전류-전압 곡선)를 보여준다. 여기서 DEC는 낮은 물 혼화성 (< 4 wt%)을 갖는, LiPF_6 리튬 염을 용해시키는 용매이다.

도 7은 고정된 전압에서의 리튬 금속 전기침착 및 그 결과로 전기화학 셀에서 구리 도금된 백금 캐소드 상에 침착된 리튬 금속에 대한 전압전류도를 보여준다.

도 8은 리튬 금속이 구리 기관 상에 전기침착된 후의 도 3의 전기화학 셀을 보여준다.

도 9는 리튬이 구리 기관 상에 전기침착되는 동안 수득된 전압전류도 (전류 대 전압 곡선)를 보여준다. 이러한 측정 동안 사용된 리튬 염은 LiPF_6 이고 용매는 디에틸렌 카르보네이트였다. 용매 중 염의 농도는 DEC 중 1 M LiPF_6 였다. 이러한 용매 중 염 용액은 시연 목적으로 사용되었다.

도 10은 Ag/AgCl 기준 전극 대비 4 V의 일정한 전위를 인가하여 용액으로부터 리튬을 침착시키는 또 다른 실험에 대한 전류 대 시간 플롯을 보여준다. 이러한 전압은 도 9의 전압전류도에서 관찰된 도금 전압을 관찰한 후 선택되었다.

도 11은 도 10의 전류 대 시간 플롯을 수득하기 위해 수행된 전기침착 실험의 결과의 광학 사진을 보여준다. 왼쪽 스트립은 실험 전의 구리 캐소드 기관을 보여준다. 오른쪽 스트립은 전기침착 공정이 수행된 후 구리 캐

소드 기관 상에 침착된 리튬 금속을 보여준다.

도 12는 리튬-이온만이 리튬 염수 상으로부터 용매 상의 리튬 염으로 전달될 수 있게 하여 캐소드 기관 상에 전 기침착될 수 있게 하는 양이온 교환 멤브레인에 의해 보조된, 염수로부터 직접 리튬 금속을 침착시키는 것을 가 능하게 하는 실시양태 중 하나의 개략도를 보여준다.

도 13은 도 12에 도식화된 기본형 셀에서 수행된 리튬 금속 도금 실험에 대한 주기적 전압전류도를 보여준다.

도 14는 리튬 추출과 전기도금을 동시에 수행하는 공정을 도시한다.

도 15a 및 15b는 셀 설계도를 포함하여, 동시 수행되는 리튬 추출 및 전기도금을 준비하기 위한 시연 장치를 도 시한다.

도 16은 샌드위치된 액체 멤브레인을 포함하는 셀 공정을 도시한다.

도 17은 수성 염수로부터의 리튬의 지속적인 연속 R2R 제조를 위한 처리 셀의 개략도를 보여준다.

도 18은 유기 용액 매질로부터 리튬 금속 막을 이동하는 Cu 호일 상에 침착시키기 위한 처리 셀의 개략도를 보 여준다.

도 19는 전기도금 셀의 디자인 구조를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013]

실시양태의 상세한 설명

[0014]

본 개시내용의 방법 및 시스템은 이제 실시양태를 도시하는 첨부 도면을 참조하여 이하에서 더 자세히 설명될 수 있다. 본 개시내용의 방법 및 시스템은 많은 다양한 형태를 가질 수 있고, 본원에 제시된, 예시된 실시양태 로 제한되는 것으로 해석되어서는 안 되며; 더 정확히 말하자면, 이러한 실시양태는 본 개시내용이 완벽하고 완 전하도록 하고 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 그 범위를 충분히 전달할 수 있도록 하기 위해 제공된다. 동일한 번호는 전체에 걸쳐 동일한 요소를 나타낸다.

[0015]

염수로부터의 직접 리튬 추출 (DLE)은 어려운 과제이다. 지구 상에서 가장 풍부한 리튬 염수 자원, 예컨대 남 미 "리튬 삼각지대" (아르헨티나-볼리비아-칠레)의 리튬 염수 자원은 높은 총 용존 고체 수준을 갖는 농축된 염 수이다. 이러한 리튬 염수는 양이온 (주로 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^+ 및 H^+)의 염 및 음이온 (주로 Cl^- , SO_4^{2-} , 및 OH^-)의 염을 함유하는 거의 포화된 혼합 염 용액이다. 대부분의 직접 리튬 추출 기술은 흡착제로부터 리 튼을 용출하거나 리튬 선택적 용매로부터 리튬을 스트리핑하기 위해 담수를 사용한다. 그러나, 직접 리튬 추출 이 실시되는 지역은 극도로 건조하여 이를 적용하기 더 어렵다.

[0016]

미래의 고용량 배터리는 리튬 금속 애노드를 사용할 것으로 예상되기 때문에 리튬 금속에 대한 수요가 많을 것 으로 예상된다. 현재 전 세계 리튬 금속 생산량은 매우 적어서, 수요와 공급 사이의 격차가 클 것으로 예상된 다. 본 개시내용은 담수를 사용하지 않는, 신규한, 비용이 현저히 절감된 리튬 금속 제조 방안을 제시한다. 이는 도 1에 도시된 바와 같은 신규한 전기침착 (ED) 방안과 통합된 용매 추출 (SE)에 의해 달성된다.

[0017]

리튬 금속을 리튬 염수로부터 직접 제조하는 개시된 방법에서, 염수 중 리튬-이온은 용매 추출 또는 멤브레인- 보조 용매 추출에 의해 첨가된 용매 매질로 선택적으로 추출된다. 이어서 리튬-이온은 전해채취로서 공지된 공 정에서 최종 리튬 함침된 유기 또는 무기 용매 매질로부터 전자 전도성 기관 상에 전기화학적으로 침착된다. 이러한 공정은 또한 유기 또는 무기 용매 매질로부터 리튬 금속이 전자 전도성 기관 상에 전해채취되기 전에 일련의 용매 추출 단계에 의해 수행될 수 있다. 리튬을 전기침착시키는 데 사용할 수 있는 리튬 염은 LiCl , LiClO_4 , Li_2SO_4 , 또는 LiPF_6 을 포함하지만 이로 제한되지 않는다. 리튬 염수를 출발 물질로 하는 전체 공정에 의해 침착된 리튬의 최종 순도는 80 내지 99.99%의 범위일 수 있다. 출발 물질인 농축된 염수 용액으로부터 도 금된 리튬 금속의 최종 두께는 1 nm 내지 5 mm의 범위일 수 있다. 용매는 개시된 공정에 통합될 수 있도록 몇 가지 주요 특징을 가져야 한다: (1) 용매는 용존 Li-이온/염을 고도로 가용화하거나 수성 염수로부터 선택적으 로 추출할 수 있다; (2) 용매는 Li 금속의 캐소드 침착을 허용한다; (3) 용매는 전기화학 셀에서 처리 동안 애 노드 반응성 열화를 견딜 수 있는 장기 안정성을 갖는다; (4) 용매는 물에 대해 비혼화성이어야 한다. 멤브레 인-보조 용매 추출의 경우, 멤브레인은 리튬을 염수로부터 첨가된 용매로 선택적으로 투과할 것이다.

[0018]

상기 공정에서 수득된 리튬 금속 생성물은 금속 리튬이 적어도 하나의 전극으로서의 역할을 하는 1차 또는 2차

배터리에서 애노드 재료로서의 역할을 하도록 추가로 정제될 수 있다. 이러한 배터리 화학에서 이러한 공정을 통해, 리튬-산소 배터리, 리튬-황 배터리, 리튬-이온 삽입 캐소드를 갖는 충전식 리튬 금속 배터리, 리튬-MnO₂ 1차 배터리, 및 용매화된 리튬-이온 전도성 염을 갖는 액체 전해질과 달리 고체-상태 리튬-이온 전도체를 전해질로서 포함하는 고체-상태 리튬 금속 배터리를 포함하지만 이로 제한되지 않는 배터리를 위한 실행 가능한 금속 리튬 금속 전극이 제조될 수 있다.

[0019] 배터리-등급 리튬 금속은 리튬 금속 주괴가 용융 염 전해에 의해 제조된 후 2차 배터리 작동에 필요한 >99.8% 순도의 리튬 금속을 수득하는 추가적인 정제 및 2차 배터리에 사용될 리튬 금속 전극의 제작을 위한 추가적인 단계를 필요로 한다. 개시된 기술은 정제 단계 및 전극 제작 단계를 회피하여 전극 형태의 배터리-등급 리튬 금속을 직접 제조하게 할 수 있다. 개시된 방법에 의해 제작된 리튬 금속 전극은 1 nm 내지 5 mm일 수 있다. 이러한 공정은 롤투롤(roll-to-roll) 방식으로 수행되어, 리튬 금속 2차 배터리의 상업적 제작에 사용되기 위한 구리 전극 상에 도금된 리튬 금속 물질을 전체 상업적 규모로 제조하게 할 수 있어서, 공정 단계 개수를 제한하고 관련 배터리 화학을 위한 리튬 금속 전극의 제조 비용을 추가로 절감할 수 있다.

[0020] A. 분리를 실시하기 위한 장치

[0021] 도 14는 리튬 막을 생성하기 위한 솔보-전기-침착(solvo-electro-deposition) 공정(100)을 도시한다. 한 실시양태에서, 솔보-전기-침착 공정(100)은 수성 염수(102)를 제공하는 단계, 순수한 Li-함유 수용액 (예를 들어, LiCl (염화리튬))(104A)을 생성하는 단계, 유기 용액 매질(104B)로부터 리튬을 전기침착시키는 단계 (예를 들어, 멤브레인-보조), Li-금속 막 침착물(106) (예를 들어, 배터리 애노드를 위한 것)을 생성하는 단계를 포함할 수 있다. 대안적인 관련 실시양태에서, 솔보-전기-침착 공정(100)은 수성 염수(102)를 제공하는 단계, 유기 용액 매질(104C)로부터 직접 리튬을 전기침착시키는 단계 (예를 들어, 멤브레인-보조), 및 어두운 회색 Li-금속 막 침착물(106) (예를 들어, 배터리 애노드를 위한 것)을 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 도 14와 관련하여, 도 15a 및 15b는 도 14에 도시된 한 실시양태와 관련하여 사용되기 위한 배치-셀 시스템(120)을 보여준다. 도 15a는, 도 14와 연관된 실시양태와 관련하여, 리튬 추출 및 전기침착을 동시에 수행하기 위한 처리 셀 (예를 들어, 배치 셀) 시스템(120) 및 관련 솔보-전기-침착 공정(100)의 실험실-시연 버전의 사진 표현이다. 도 15b는 달리 도 15a에 나와 있는 배치-셀 시스템의 그래픽 표현이다. 배치-셀 시스템(120)은 셀 격납 유닛(122) (예를 들어, 액체 전해질을 포함할 수 있고, 예를 들어, 전극 및/또는 멤브레인을 보유할 수 있는 용기), 작업 전극(124) (예를 들어, 예를 들어 구리 또는 또 다른 금속으로 만들어진 캐소드), 상대 전극(126) (예를 들어, 예를 들어 혼합 금속 산화물 (MMO) 또는 백금 (Pt)으로 만들어진 애노드), 기준 전극(128) (예를 들어, 기준 전도도의 측정을 돕기 위한 것), 및 금속 호일(130) (예를 들어, 구리로 만들어진 것)을 포함할 수 있다. 전기침착 시, 생성된 복합 금속 호일(130A)은 기본 금속 호일(130) 및 리튬 층(132)을 포함할 수 있다. 도 15b에서 추가로 볼 수 있는 바와 같이, 처리 셀 (예를 들어, 배치 셀) 시스템(120)은 멤브레인(134) (예를 들어, CEM 또는 선택적 양이온 교환 멤브레인 (sCEM)); 및 Li⁺-함유 수성 염수 (예를 들어, 저장 탱크/컨테이너, 호수, 연못, 및/또는 우물로부터 유래된 것)를 보유하는 애노드 챔버(136) 및 Li-X (염) 용매 유기 용액 매질을 보유하는 캐소드 챔버(138)를 추가로 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 애노드 챔버(136) 및 캐소드 챔버(138)의 각각의 경계는 적어도 부분적으로 셀 격납 유닛(122) 및 멤브레인(134)에 의해 규정될 수 있다. 한 실시양태에서, 멤브레인(134)은 작업 전극(124)과 상대 전극(126) 사이에 위치할 수 있다. 상대 전극(326) 및 작업 전극(324)은 리튬-함유 유기 용액 (예를 들어, 캐소드 챔버(138) 내에 있는 것)을 통해/으로 연장된 금속 호일(330/330A) 상에 리튬의 전기침착을 구동하는 방식으로 충전되도록 구성될 수 있다. 한 실시양태에서, 처리 셀(120)은 갈바니 셀을 규정할 수 있다. 한 실시양태에서, 상대 전극(126)은 애노드 챔버(136)에서 Li⁺-함유 수성 염수와 접촉할 수 있고, 작업 전극(124)은 캐소드 챔버(138)에서 리튬-보유 유기 용액과 접촉할 수 있다. 한 실시양태에서, 셀 격납 유닛(122)은 하우징 및/또는 컨테이너로서 규정될 수 있다.

[0023] 도 15b는 Li 금속 층(132) (유기 용매 Li-X 용액으로부터 유래된 것)이 플레이트 또는 호일 캐소드(130) (예를 들어, 구리) 상에 전기침착되게 할 수 있으면서 이와 동시에 캐소드 챔버(138)의 유기 용액 매질 (예를 들어, 리튬-함유 유기 전해질 용액)이 애노드 챔버(136)의 수용액 또는 염수로부터 리튬을 추출하게 할 수 있는 도 14의 배치 셀 공정의 실험실 시연 예를 도시한다. Li⁺-전도성 또는 Li⁺-선택적 멤브레인(134)은 유기 용액과 수용액 사이의 중앙에 배치될 수 있다 (도 15b 참조). 이러한 추출-전기침착 셀(120)은 셀 격납 유닛(122) 및 중간 멤브레인(134)에 의해 규정된 두 개의 챔버(136, 138)를 갖도록 구성될 수 있다. 한 챔버(136)는 수성 염수 용액을 포함할 수 있고, 다른 챔버(138)는 유기 용액을 포함할 수 있다. 또한, 각각의 용액은, 필요에 따라, 외부 저장 탱크 및/또는 자연적 공급원 (예를 들어, 호수, 연못, 대수층, 및/또는 우물)으로부터 각각 보충될

수 있으며, 도 14에 나와 있는 호수(102)가 이러한 보충 공급원의 한 예이다. 도 15a 및 15b의 공정(100)은 단일-유닛 처리 셀(120)에서의 솔보-전기 추출-전기침착 공정인 것으로 간주될 수 있다. 셀 치수, 구성, 및 용액 종류 (염수 및 유기 용액)에 따라, 2-전극 전기침착을 위한 전류 밀도는 멤브레인 또는 캐소드 표면적 1 cm^2 당 0.1-100 mA의 범위일 수 있다. 고정 전류 전기침착 동안, 작동 전압은 0 내지 10 볼트일 수 있다 (이는 Ag/AgCl (KCl) 기준 전극 대비 ~3.2 V의 Li 환원 전위 및 IR 강하를 포함함).

[0024] 도 16은 본 개시내용의 실시양태에 따른 파생 셀 구성을 도시한다. 일반적으로 처리 셀(220)로서 표시된 파생 셀 구성은 셀 격납 유닛(222), 작업 전극(224) (예를 들어, 예를 들어 구리 또는 또 다른 금속으로 만들어진 캐소드), 상대 전극(226) (예를 들어, 예를 들어 혼합 금속 산화물 (MMO) 또는 백금 (Pt)으로 만들어진 애노드), 기준 전극(228), 복합 금속 호일(230A) (예를 들어, 구리로 만들어지고 리튬 층으로 코팅됨), Li-X 용매 액체 멤브레인 (234) (예를 들어, 한 쌍의 CEM 및 중간 용매 구역 (개별적으로 표시되지 않음)을 포함함), Li⁺-함유 수성 염수를 보유하는 애노드 챔버(236), 및 Li-X 용매 유기 용액 매질을 보유하는 캐소드 챔버(238)를 포함할 수 있다. 본 개시내용의 전체에 걸쳐, 유사한 번호가 매겨진 구성요소들 (예를 들어, 120, 220, 320, 및 420; 124, 224, 324, 및 424 등)은, 주어진 실시양태와 상반되는 내용이 구체적으로 언급되지 않는 한, 기능 및/또는 디자인에 있어 유사할 것으로 예상될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

[0025] 도 15b와 도 16을 비교할 때, 도 15b의 2-챔버 셀(120) 내의 중앙 멤브레인(134) (CEM 또는 선택적 CEM)은 도 16에 도시된 바와 같은 샌드위치된 액체 멤브레인 또는 액체 챔버(234)로 대체될 수 있다. 샌드위치된 액체 멤브레인(234)은 두 개의 고체 Li-전도성 멤브레인 또는 CEM (개별적으로 표시되지 않은 구성요소) 들로 샌드위치된 Li-X 용매를 포함할 수 있다. 액체 멤브레인(234)은 애노드 챔버(236)의 수용액으로부터 캐소드 챔버(238)의 유기 용액으로의 투과를 위한 Li⁺ 선택성을 제공할 수 있다. 따라서, 도 16은 샌드위치된 액체 멤브레인 (234)을 활용하여 Li 이온을 애노드 챔버(236)의 수성 염수로부터 캐소드 챔버(238)의 유기 용액 매질로 선택적으로 수송할 수 있는 단일-유닛 배치에서의 솔보-전기 추출-전기침착 공정을 위한 처리 셀(220)을 도시한다. 중앙 챔버 내의 액체가 탈수 칼럼의 외부 루프를 통해 액체 멤브레인(234)을 재순환하는 경우, 액체 멤브레인 (또는 챔버)은 수성 염수 챔버로부터 유기 용액 챔버로의 물 분자의 수송을 차단하는 (반면에 Li의 전달을 허용하는) 장벽으로서의 역할을 할 수 있다. 이는 추출과 침착을 동시에 수행하는 지속적인 작업에 도움이 될 것이다.

[0026] 도 17은, 예를 들어, 물투물 (R2R) 설비를 사용하여, 리튬을 수성 염수로부터 추출하는 동안 Li 금속 막 침착물을 기관 호일 (예를 들어, 구리 호일 또는 다른 금속 막 또는 웹) 상에 산업적으로 대량 연속 제조하는 데 도움이 되는 처리 셀(320)의 실시양태를 도시한다. 도 17에 도시된 바와 같이, 처리 셀(320)은 셀 격납 유닛(322) (예를 들어, 액체 전해질을 포함할 수 있고, 예를 들어, 전극 및/또는 멤브레인을 보유할 수 있는 용기), 작업 전극(324) (예를 들어, 예를 들어 구리 또는 또 다른 금속으로 만들어진 캐소드), 상대 전극(326) (예를 들어, 예를 들어 혼합 금속 산화물 (MMO) 또는 백금 (Pt)으로 만들어진 애노드), 기준 전극(328) (예를 들어, 통상적으로 캐소드 표면에 가까이 (수 밀리미터 이내에) 위치함), 금속 호일(330) (예를 들어, 구리 호일), 복합 금속 호일(330A) (예를 들어, 리튬 층으로 코팅된 구리로 만들어짐), 멤브레인(334) (예를 들어, CEM 또는 sCEM), Li⁺-함유 수성 염수를 보유하는 애노드 챔버(336), 애노드 챔버(336)에 사용되는 염수 공급원(336A) (예를 들어, 호수, 우물, 대수층, 및/또는 저장 컨테이너), Li-X 용매 유기 용액 매질을 보유하는 캐소드 챔버(338), 투입/공급 호일 물(340A), 생성물 호일 물(340B) (예를 들어, 리튬-코팅 구리 호일), 불활성 기체 (예를 들어, 아르곤(Ar))로 채워진 저장 탱크(342) (예를 들어, 생성물 호일 물(340B)을 가질 수 있음), 및 탈수 칼럼(344) (예를 들어, 제올라이트 탈수 칼럼 베드)을 포함할 수 있다. 실시양태에서, 멤브레인(334)은 작업 전극(324)과 상대 전극(326) 사이에 위치할 수 있다. 상대 전극(326) 및 작업 전극(324)은 리튬-함유 유기 용액을 통해 연결된 금속 호일(330/330A) 상에의 리튬의 전기침착을 구동하는 방식으로 충전되도록 구성될 수 있다. 처리 셀(320)은, 필요에 따라, 유체 이동/보충 및/또는 호일 이동을 용이하게 하기 위해 연결 도관 및/또는 하나 이상의 추가적인 중간 롤러 (도시되어 있지만 표시되지 않음)를 추가로 포함할 수 있다.

[0027] 도 17의 물투물 처리 셀(320)은 연속 다단계 침착 공정을 용이하게 할 수 있다. 제1 단계에서, 애노드 챔버(336) 내의 수성 염수 용액은, 필요에 따라, Li⁺를 연속적으로 제공하기 위해 외부 공급원 또는 저장소(336A)로부터 보충될 수 있다. 제2 단계에서, Li⁺는 멤브레인(334)을 통해 수성 상으로부터 유기 상으로 연속적으로 전달될 수 있다. 제3 단계에서, Cu 호일 웹(330, 330A)이 전기침착 구역을 통해 연속적으로 이동하는 동안, 이동하는 구리 캐소드(324) (예를 들어, 공급 호일 물(340A)로부터 공급된 구리 호일(330)의 형태를 가짐) 상에의

Li 금속의 전기침착이 캐소드 (예를 들어, 유기 용액) 챔버(338)에서 발생할 수 있다. 유기 상의 물 함량 수준은 탈수 칼럼(344) 및 관련 재순환 루프에 의해 제어될 수 있다. 제4 단계에 따라, Li 금속-Cu 호일 웹(330A)의 생성물 롤(340B)은, 생성물 롤(340B)의 수집을 용이하게 하는 데 필요한 임의의 하드웨어와 함께 아르곤 (Ar) 기체 분위기 또는 또 다른 적합한 불활성 기체가 제공된 불활성 기체 챔버(342)에 보존 및/또는 저장될 수 있다.

[0028] 도 18은, 본 개시내용의 실시양태에 따라, 리튬 (Li) 금속 막을 유기 용액을 통해 이동하는 금속 (예를 들어, 구리) 호일 웹 상에 침착시키기 위한 롤투롤 (R2R) 캐소드 침착 공정을 도시한다. R2R 캐소드 침착 공정은 롤투롤 (R2R) 처리 셀(420)을 사용하여 달성될 수 있다. R2R 처리 셀(420)은 셀 격납 유닛(422), 작업 전극(424) (예를 들어, 예를 들어 구리 또는 또 다른 금속으로 만들어진 캐소드), 상대 전극(426) (예를 들어, 예를 들어 혼합 금속 산화물 (MMO) 또는 백금 (Pt)으로 만들어진 애노드), 금속 호일(430) (예를 들어, 구리 호일), 복합 금속 호일(430A) (예를 들어, 리튬 층으로 코팅된 구리로 만들어진 것), Li-X 용매 유기 용액 매질을 보유하는 캐소드 챔버(438), 투입/공급 호일 롤(440A), 생성물 호일 롤(440B) (예를 들어, 리튬-코팅 구리 호일), 아르곤 (Ar) 기체로 채워진 저장 탱크(442) (예를 들어, 생성물 호일 롤(440B)을 가질 수 있음), 및 탈수 칼럼(444)을 포함할 수 있다. 상대 전극(426) (예를 들어, 애노드) 및 작업 전극(424) (예를 들어, 캐소드)는 리튬-함유 유기 용액을 통해 연장된 금속 호일(430/430A) 상에의 리튬의 전기침착을 구동하는 방식으로 충전되도록 구성될 수 있다. 도 17에 도시된 시스템(320)과 달리, 유기 Li-보유 용액이 염수 대신에 Li 공급원으로서의 역할을 하기 때문에, R2R 처리 셀(420)은 예를 들어 별도의 애노드 챔버 및/또는 멤브레인을 포함하지 않을 수 있다는 것을 유념하도록 한다. 그 대신에, 애노드(426) 및 캐소드(428) 둘 다 동일한 챔버 (예를 들어, 438) 내에 포함됨으로써, 도 16의 시스템(320)에 비해 구조가 단순화된다.

[0029] 더욱이, 도 18과 관련하여, 하나 이상의 리튬-함유 유기 용액이 Li 공급원으로서의 역할을 하는 경우, 롤투롤 (R2R) 처리 셀(420)을 사용하는 R2R 캐소드 침착 공정이 사용될 수 있으므로, 상기에 논의된 바와 같이 R2R 설비가 단순화될 수 있다. 이러한 경우, 이동하는 캐소드(424) (예를 들어, 금속 (예를 들어, Cu) 호일 웹(430); 및 복합 (예를 들어, Li-Cu) 호일 웹(430A))를 위한 전기침착 구역 (예를 들어, 438)을 위한 유기 용액의 물 함량은 침착된 Li 금속 (개별적으로 표지되지 않음)의 용해 속도를 최소화하도록 제어될 수 있다. 또한, 지속적인 연속 제조 동안 더 많은 Li-함유 유기 용액이 전기침착 탱크/챔버(438)에 연속적으로 공급될 수 있다. 유기 매질의 수명을 연장하기 위해 애노드 열화를 최소화하기 위해, 고정된 애노드(426)가 유기 용액 외부에 배치될 수 있고/있거나 애노드(426)가 하나 이상의 코팅 재료 (예컨대, LFP (리튬 철 인산염))로 개질될 수 있다. 또한, Li-X 염 용해도를 향상시키고 전기침착 성능을 개선하기 위해, 다른 첨가제 (예를 들어, 이온성 액체)가 유기 상에 첨가되거나 달리 활용될 수 있다. 예를 들어, 액체 Li 금속 전기침착 및 캐소드 주위에서의 회수를 가능하게 하기 위해, 이온성 액체 (유기 상)는 180℃ (즉, Li 금속의 융점)보다 약간 더 높은 온도로 가열될 수 있다.

[0030] 실시양태에서, 구동되는 구리 웹의 선형 속도 (v), 인가되는 전기 침착 전류 (i), 침착되는 리튬 층의 너비 (w), 및 리튬 침착의 전류 효율 (η)은 하기 상관관계를 가질 수 있다:

[0031]
$$Q = i \eta / vw \quad \text{식 1}$$

[0032] 여기서 Q 는 통과하는 총 전하이다. Q 는 캐소드 표면 상에 침착되는 리튬 금속의 양과 관련이 있다. 예를 들어, 단일 양전하를 갖는 리튬의 경우, 각각의 전하는 단일 리튬 원자에 상응한다.

[0033] 전기침착 시간은 하기 식에 의해 정의될 수 있다:

[0034]
$$t = \eta / vw \quad \text{식 2}$$

[0035] 배터리 애노드에 유용한 리튬 금속을 침착시키기 위해서는, 도금 전류 밀도 및 두께를 제어하는 것이 중요할 수 있다. 실시양태에서, 리튬 침착 속도는 0.2 mA/cm^2 내지 0.8 mA/cm^2 의 범위의 전류 밀도 및 1 mAh/cm^2 내지 100 mAh/cm^2 의 두께 범위 등가에서 제어될 수 있고, 여기서 mA = 밀리암페어; cm = 센티미터; 및 h = 시간이다. 상기에 따르면, 각각의 전하가 단일 리튬 원자에 상응한다는 점을 감안할 때, 두께 범위 등가는 생성된 두께에 비례하는 것으로 간주될 수 있다. 두 범위를 사용하여, 전기침착 시간을 식 1 및 2를 사용하여 계산할 수 있다. 예를 들어, 0.2 mA/cm^2 의 속도로 100 mAh/cm^2 의 총 등가의 Li를 도금하는 경우, 총 침착 시간은 500시간으로 변환된다. 이러한 Li 전기도금 조건에 따라, 침착 시간은 선택된 매개변수 및 요망되는 두께/두께 등가에 따라, 예를 들어, 1.25 내지 500시간의 범위일 수 있다.

[0036] 한 실시양태에서, 캐소드와 애노드의 중첩이 증가한 디자인은 합리적인 선형 제조 속도를 허용하면서도 긴 전기도금 시간을 가능하게 할 수 있다. 다양한 디자인 구조를 사용하여 전기도금 조건을 달성할 수 있음을 이해해야 한다. 도 19는 전기도금을 위한 이러한 디자인 중 하나를 나타내며, 이러한 디자인은 두 개의 전극에 대한 연장된 중첩 표면 영역을 특징으로 한다. R2R 처리 셀(520)은, R2R 처리 셀(420)과 유사하게, 셀 격납 유닛(522), 작업 전극(524) (예를 들어, 예를 들어 구리 또는 또 다른 금속으로 만들어진 캐소드), 상대 전극(526) (예를 들어, 예를 들어 혼합 금속 산화물 (MMO) 또는 백금 (Pt)으로 만들어진 애노드), 및 금속 호일(530) (예를 들어, 구리 호일)을 포함할 수 있다. R2R 처리 셀(420)과 달리, R2R 처리 셀(520)은 금속 호일(530)을 보유하는 일련의 중간 수송 롤(540C)을 추가로 포함할 수 있다. 중간 수송 롤(540C)은 복수의 호일 섹션 (예를 들어, 그 중 두 개(530A 및 530B)가 표시되어 있음)의 규정을 용이하게 하도록 구성될 수 있으며, 주어진 호일 섹션은 인접한 한 쌍의 중간 수송 롤들(540C) 사이에서 규정될 수 있다. 호일 섹션들은 함께 복수의 인접한 호일 섹션들, 예를 들어 (530A) 및 (530B)을 규정할 수 있다. 추가적으로, 주어진 상대 전극(526)은 애노드인 것으로 간주될 수 있으며 복수의 애노드 연장부를 포함/규정할 수 있고, 그 중 하나는 (526A)로 표시된다 (즉, 여러 갈래 애노드(526)를 규정함). 각각의 애노드 연장부는 동반된 한 쌍의 인접한 호일 섹션들 사이에서 연장될 수 있어 (예를 들어, 호일 섹션(530A)과 호일 섹션(530B) 사이의 애노드 연장부(526A)), 함께 주어진 전기도금 구역(Z)을 규정하며, 이러한 복수의 전기도금 구역(Z)은 R2R 처리 셀(520)에 의해 규정될 수 있다. 전극 표면 중첩 영역(A)는 도금량의 증가를 용이하게 할 수 있고/있거나 식 2에서 더 빠른 선형 속도 v 를 허용할 수 있다. 실시양태에서, R2R 처리 셀(520)에 의해 용이해진 R2R 전기도금 공정은, 예를 들어, 0.5 내지 1000시간, 5-400시간, 또는 20-300시간의 범위의 리튬 전기도금 반응 시간을 가능하게 할 수 있다. 실시양태에서, R2R 처리 셀(520)과 연관된 큰 표면적 중첩부(A)는 물질 수송 창으로 연장될 수 있고, 여기서 전해질의 이온 수송이 여러 갈래 애노드(526)에 의해 구동된다.

[0037] 처리 셀 구성이 반드시 상기-설명된 도면에 도시된 예시적인 디자인으로 제한되는 것은 아니라는 것을 유념하도록 한다. 유기 용액 조작의 변화 외에도, 전극 디자인 및 재료 유형은 더 우수한 성능을 위해 쉽게 수정될 수 있으며, 이러한 수정은 본 개시내용의 범위 내에 있는 것으로 간주된다. 추가로, 달리 명시적으로 제외되지 않는 한, 다양한 실시양태와 관련하여 설명된 구성요소들은 서로 혼합되고/거나 짝지어질 수 있다는 것을 이해해야 한다. 추가적으로, 구리가 리튬 전기-침착을 위한 후보 재료로서 논의되었지만, 다른 전도성 금속 또는 금속 합금이 리튬 침착을 위한 적절한 기판으로서의 역할을 할 수 있다는 것을 이해해야 한다.

[0038] 요약하면, 본 개시내용의 하나 이상의 실시양태는 (1) 몰투몰 Li 금속 막 (배터리 애노드) 제조 기술; 및/또는 수용액 또는 유기 용액으로부터의 리튬-금속 제조 및 리튬-이온 추출 기술을 초래할 수 있다. 통합된 하이브리드 솔보-전기-처리는 리튬 추출과 금속 제조를 단일-단계 배치 또는 연속 운송을 통해 동시에 가능하게 한다. "솔보-처리"는 유기 용액을 전기침착에 적합한 Li^+ -수송 매질로서 이용하거나 수성 염수로부터의 리튬의 선택적 추출을 위한 용매(들)로서 이용할 수 있다. 전자의 경우, 수성 상과 유기 상 사이의 Li^+ -선택적 멤브레인 (고체 CEM 또는 액체)은 공급원 염수로부터의 DLE (직접 리튬 추출)를 위한 Li^+ -수송 선택성을 추가할 수 있다. 본 개시내용의 "전기-처리"는 전기적으로 향상된 (리튬 추출 및 수송 이동성을 위한) 전기투석 속도 및/또는 (Li 금속 막 제조를 위한) 전기침착 속도를 이용할 수 있다. 수성-유기 2상 전기투석은 리튬을 수성 염수/용액으로부터 유기 용액 매질로 추출/수송하도록 독특하게 구현될 수 있다. Li 금속 제조에 대해 경쟁하는 전해채취 처리와 관련하여, 본 기술은 (1) 배터리 애노드 ($< 20 \mu\text{m}$ 두께)로서의 Li 금속 막 제조를 위한 더 적은 비용의 옵션을 제공할 수 있고/거나; (2) 단일 통합 공정에서 수성 염수로부터의 DLE 및 Li 금속 막 전기침착을 동시에 제공할 수 있다.

[0039] 본 기술은 하나 이상의 특징으로 나타날 수 있다. 본 기술은 (수성 염수로부터의) Li 추출과 Li 금속 (배터리 애노드)의 제조의 조합을 처리수를 필요로 하지 않는 연속 공정에서 동시에 허용할 수 있다. 본 공정은 (유기 상으로부터의 Li의 전기침착을 통한) Li 금속 제조 및/또는 수성 염수로부터의 연속 리튬 추출을 위해 몰투몰 (R2R) 또는 배치 모드로 운용될 수 있다. 본 기술은 리튬 염-가용성 또는 리튬 이온-선택성일 수 있는 전기침착 매질 (예컨대 용매 추출에 의해 수득된 유기 용액)로서 유기 상을 구현할 수 있다. 본 시스템은 유기 상의 물 함량을 제어하여 더 우수한 전류 효율 및/또는 Li 금속 필 침착물의 더 우수한 품질을 수반한 Li 금속의 지속적인 전기침착을 허용하는 탈수 방법을 특징으로 할 수 있다. 이와 연관된 방법은 전기침착 현상에 의해 구동되는 수성 상과 유기 상 사이의 더 큰 Li^+ 농도 구배로 인해 수성 염수로부터의 더 빠른 직접 리튬 추출 (DLE) 속도를 낼 수 있다. 통합된 공정은 더 빠른 이온 이동성 및/또는 수성 상으로부터 유기 상으로의 수송을 위해 전기투석과 유사한 현상을 이용할 수 있다. 본 시스템은 용융-염 전해채취보다 더 낮은 온도 (예를 들어,

실은 및/또는 주위 온도) 및 더 낮은 비용의 처리를 허용할 수 있다. 본 시스템 및 방법의 R2R 버전은, 예를 들어, Li 배터리 애노드에 적합한 플랫폼으로서 사용될 수 있는, 구리 호일 웹 상의 Li 금속의 박막 침착물을 직접 제조하는 데 사용될 수 있다.

[0040] 용매-추출된 용액으로부터의 리튬 금속 전기침착을 가능하게 하는 방법 및 특정한 조건을 제공하는, 원리를 뒷받침하기 위한 실시예가 하기에 있다. 여기서 본 발명은 결코 이러한 실시예로 제한되지 않는다.

[0041] 실시예 1: 이온 전도성 염으로서 LiPF_6 을 사용하는, 유기 용매로부터의 리튬 침착

[0042] 도 2는, 작업 전극 (캐소드, 예컨대 구리, 구리 도금된 백금, 또는 또 다른 전자 전도성 기관), 기준 전극 (예컨대 Ag/AgCl), 및 상대 전극 (애노드)으로 이루어진, 리튬 금속의 전기침착에 사용된 3-전극 전기화학 셀의 개략도를 보여준다. 용매화된 리튬 염을 갖는 용매 매질로부터 직접 리튬 금속을 전해채취하는 것을 시연하기 위한 정확한 실험용 셀은 도 3에 나와 있다.

[0043] 구체적으로, 한 실시양태에서, 전기화학 셀은 작업 전극으로서 캐소드 구리 봉을 사용하는데, 상기 구리 봉은 바닥 부분에 있는 잘-규정된 원형의 평평한 표면 (0.5 cm^2)만이 전해질 용액에 노출되도록 측부는 전기적으로 절연되어 있다. 유리 캡슐화된 기준 전극 (Ag/AgCl (1 M KCl)) 면 (< 1-mm 간격)이 기준 전극으로서 사용된다. 백금 호일 링 애노드는 전기침착 셀의 바닥 부분에 동심원으로 배치되어 상대 전극으로서의 역할을 한다. 상기에 명시된 구성요소들은 명확성을 위해 도 4에 나와 있다. 전기화학 셀 디자인 및 전극 종류 (형상, 재료의 유형, 및 치수)는 기하학적 형상, 물리적 치수, 또는 재료 조성에 있어서 이러한 실시예로 제한되지 않는다는 것을 유념하도록 한다. 전기화학 셀 및 리튬 금속 전해채취 공정에 대한 전체 실험 장치구성은 도 5에 나와 있다.

[0044] 도 6은, 도 3에 나와 있는 실험용 셀을 구비한, 도 5에 묘사된 실험 장치구성에서 구리 집전 장치 상의 리튬 금속의 도금 전압을 결정하기 위한 초기 선형 스윙 전압전류법 실험 동안 수득된 전압전류도를 보여준다. 이러한 시연을 위한 전해질 용액은 디에틸 카르보네이트 (DEC) 중 1 M LiPF_6 이었다. 환원-산화 (산화환원) 반응이 Ag/AgCl 기준 전극 대비 약 -2.8 V에서 발생하는 것으로 관찰되었으며, 이는 전기화학 셀의 측정된 전류의 절대값의 극적인 증가에 의해 드러난다. 이러한 전류 증가의 초기 개시는 제한된 전기화학적 안정성 창을 갖는 것으로 공지된 DEC 용매의 분해로 인한 것이다. 2차 산화환원 반응은 Ag/AgCl 대비 약 3.2 V에서 시작되며, 이는 리튬의 전기화학적 도금의 개시로 인한 것이다. 이러한 관찰된 리튬 침착에 대한 전위는 표준 환원 전위 표에 따른 이러한 반응에 대한 열역학적으로 예측된 전위, 즉, 리튬 금속의 표준 환원 전위와 Ag/AgCl 기준 전극의 표준 환원 전위의 차 ($-3.045 \text{ V} - 0.2223 \text{ V} = -3.2673 \text{ V}$)와 일치한다. 실험적으로 관찰된 전위와 열역학적으로 예측된 전위 사이의 이러한 일치는 리튬 금속이 용액으로부터 전해채취될 수 있다는 예비적 지표이다. 참조로서, 관련 표준 환원 반응 및 표준 수소 전극 (SHE)에 대해 상응하는 전위가 제공된다.

[0045] $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li} \quad -3.045 \text{ V}$ (Li 금속 침착에 대한 캐소드 환원 반응)

[0046] $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad 0.2223 \text{ V}$ (기준 전극, Ag/AgCl (1M KCl))

[0047] $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad 0.00 \text{ V}$ (표준 수소 전극, SHE)

[0048] 의미 있는 양의 금속 리튬을 제조하기 위해, 전기화학 셀의 전압을 일정하게 유지하고 전류를 시간의 함수로서 기록하는 시간대전류법(chronoamperometric) 실험을 수행하였다. 이러한 실험의 결과는 도 7에 제시되어 있다. 이러한 측정 동안, 셀의 전압을 Ag/AgCl 기준 전극 대비 -3.5 V로 일정하게 유지하였다. 전기화학 셀의 광학 사진은 도 8에 나와 있는데, 도 8을 보면 큰 회색 고체 침착물이 구리 작업 전극 상에 형성되어 있다. 분석을 위해, 회색 침착물을 회수하고 N-메틸 피롤리딘 (NMP)으로 세척하였다. 회색 침착물이 금속 리튬을 함유하는지를 결정하는 신속한 시험은 고체를 물에 침지하는 것이다. 금속 리튬은 반응 $\text{Li} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{LiOH} (\text{l}) + \text{H}_2 (\text{g})$ 을 통해 물과 격렬하게 반응한다. 시간대전류법 실험에서 회수된 고체 침착물을 탈이온수에 침지하였더니 그 즉시 기체 거품이 형성되었는데, 이는 수소 기체 발생으로 인한 것일 수 있다. 추가적으로, 회색 고체는 점차 용해되어 없어져서 그 밑에 있는 구리 기관이 노출되었다. 침지에 사용된 물을 ICP를 사용하여 분석하여 그 양을 결정하고 Li의 존재를 확인하였다. 기록된 리튬의 양을 기준으로, 다양한 실험에서 2-7마이크로미터의 리튬 층이 침착된 것으로 추정되었다. 전류 효율은 60-80%의 범위인 것으로 계산되었다.

[0049] 이후 전기침착 단계에서, 수지상 리튬 금속이 형성된다 (도 5). 이러한 리튬 금속 전기침착 공정에 대한 패러메

이 효율은 61%인 것으로 계산된다. 원칙적으로, 캐소드 표면 상에의 리튬 금속 침착 속도 (mg/s)는 전기화학 셀에서 인가되는 전압 및 전류를 변화시킴으로써 제어될 수 있다. 한 형태의 패러데이 법칙은 하기와 같다:

[0050] $m/MW = [I t]/[n F]$

[0051] 여기서 m = 침착된 화학종의 질량 (g), MW = 침착된 화학종의 분자량, I = 전류 (A), t = 시간 (s), n = 전자 당량/몰, F = 패러데이 상수 (96,485.3 C/eq 또는 A-s/eq)이다. 본원에서 설명된 리튬 금속 침착 공정의 경우, MW 는 6.941 g/몰이고, n = 1 전자/몰이다. 식의 다른 값은 실험적으로 측정되거나, 실험적으로 적용되거나, 물리적 상수이다.

[0052] 리튬 도금 또는 리튬 침착 속도를 결정하기 위해 식은 다시 작성될 수 있다:

[0053] $m/t = [I MW]/[n F]$

[0054] I 는 공지되지 않았지만 m/t 가 공지된 경우, 요망되는 침착 속도를 수득하기 위해 인가되어야 하는 필요 전류를 알아내기 위해 식은 한 번 더 다시 작성될 수 있다:

[0055] $I = [m/t n F]/MW$

[0056] 이러한 최종 식은, 1차 또는 2차 리튬 금속 배터리에 사용하기 위한 요망되는 두께의 리튬 금속 전극을 수득하기 위해, 본 발명에서 설명된 방법에서 공정 동안 침착 속도를 조절하는 데 사용될 수 있다.

[0057] 실시예 2: 상업적 리튬 금속 전극 제조를 위한 리튬 금속 전해채취의 확장성 시연

[0058] 이전 실시예에서 구리 봉 캐소드 표면은 리튬 침착에 대해 제한된 표면적 (0.5 cm^2)을 가졌다. Li 금속의 캐소드 전기침착을 위한 표면을 확대하기 위해, 구리 봉의 단일 단면이 아닌 긴 구리 스트립을 작업 전극으로서 사용하였다. 이러한 구리 스트립은 원래의 리튬 전해채취 실험에 사용된 구리 봉의 면보다 10배 넘게 더 큰 전기화학적 활성 표면적을 가졌다. 작업 전극의 이러한 확대는 롤투를 방식으로 최대 3미터 너비의 구리 기판 상에 리튬을 침착시킬 것을 필요로 하는 상업적 적용에 대한 이러한 방안의 확장성을 입증한다.

[0059] 이전 실시예와 마찬가지로 유사한 개념을 뒷받침하기 위한 실험을, 이러한 더 큰 구리 기판 작업 전극에 대해 수행하였다. 선형 스윙 전압전류도가 더 작은 전해채취 실험과 유사한 리튬 금속 침착의 개시 전위를 보여주는 도 9에 제시되어 있다. 도 10은 전해채취 셀에서 더 큰 구리 작업 전극을 사용하여 수행된 시간대전류법 실험에 대한 전류 대 시간 플롯을 보여준다. 이러한 측정의 경우 셀 전압을 Ag/AgCl 기준 전극 대비 -4 V로 유지하였다. 이러한 실시예의 전압은 이러한 경우 캐소드의 더 큰 전기화학적 활성 표면적 때문에 발생할 수 있는 임의의 동역학적 장벽을 극복하기 위해 실시예 1의 전압보다 더 높았다. 실시예 1과 마찬가지로, 용매 매질로부터 리튬 금속을 전해채취하기 위한 전기화학 셀은 Ag/AgCl 기준 전극, 백금 상대 전극 및 전해질로서 DEC 중 1 M LiPF_6 으로 이루어졌다. 더 큰 구리 작업 전극 상의 리튬 금속 침착을 시각적으로 확인한 결과가 전해채취 공정 전후의 구리 기판을 보여주는 도 11에 제공되어 있다.

[0060] 염수로부터 리튬 금속을 제조하는 개시된 방법은 기존의 상업적 전기도금 또는 전해채취 장비 또는 구성요소를 활용하도록 쉽게 수정될 수 있다. 전해채취 셀은, 도금 전해질 매질에 침지되고 이를 통해 당겨진 기판 표면 상에 리튬 금속을 확장성 있게 큰 표면적에 침착시키기 위한 롤투를 애노드 침착을 이용할 수 있다. 이러한 실시양태의 예는 구리 호일을 액체 리튬 전해질 매질을 통해 롤링함으로써 구리 호일 기판 상에 리튬 금속을 도금하는 것을 포함할 수 있다. 일부 기존의 상업적 전기침착 셀, 예컨대 상업적 전해채취 또는 전기도금 셀이 이러한 실은 하이브리드 용매 추출 및 전해채취 공정에 맞게 수정되고 적합화될 수 있다.

[0061] 실시예 3: 농축된 리튬 염수로부터의 멤브레인-보조 리튬 금속 제조

[0062] 침부된 방법의 한 실시양태는 리튬-이온을 농축된 리튬 염수로부터 대안적인 용매 매질로 분리한 후 이로부터 리튬 금속을 도금하는 것을 보조하기 위해 양이온 교환 멤브레인을 사용하는 것을 허용한다. 이러한 공정에서 사용될 수 있는 전기화학 셀은 도 12에 도식화되어 있다. 이러한 셀에서, 리튬-이온은 농축된 리튬 염수로부터 리튬-이온 선택적 양이온 교환 멤브레인을 통해 용매 매질로 전기화학적으로 구동된 후 마지막으로 셀에서 캐소드로서 사용되는 금속 기판 상에 도금된다. 이러한 전기화학 셀에 대한 주기적 전압전류도가 도 13에 제공되어 있다. 이러한 실험에 사용된 전기화학 셀은 구리 기판 캐소드, 백금 애노드, 애노드액으로서의 농축된 리튬 염수, 캐소드액으로서의 용매에 용매화된 리튬 전도성 염, 두 가지의 서로 상이한 전해질 매질을 함유하는 구획들 사이의 분리막으로서의 양이온 교환 멤브레인으로 이루어졌다. 이러한 실험은 공정의 가역성을 암시하지만, 실제로는, 농축된 리튬 염수는 셀의 작동을 구동하기 위해 일정한 리튬-이온 공급원을 제공하도록 연속적으로 새

로 공급된다. 실시예 2와 마찬가지로, 이러한 공정은 연속 물투를 공정이기도 수정될 수 있다.

[0063] 요약, 도면의 간단한 설명 및 상세한 설명을 포함하는 명세서, 및 첨부된 청구범위는 개시내용의 특정한 특징 (공정 또는 방법 단계를 포함함)과 관련된다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 발명이 명세서에 설명된 특정한 특징의 모든 가능한 조합 및 사용을 포함한다는 것을 이해할 것이다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 개시내용이 명세서에 주어진 실시양태의 설명으로 또는 그에 의해 제한되지 않는다는 것을 이해할 것이다.

[0064] 관련 기술분야의 통상의 기술자라면 또한 특정한 실시양태를 설명하는 데 사용된 용어가 개시내용의 범위 또는 범주를 제한하지 않는다는 것을 이해할 것이다. 명세서 및 첨부된 청구범위를 해석할 때, 모든 용어는 각각의 용어의 맥락과 일치하는 가능한 가장 광범위한 방식으로 해석되어야 한다. 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 달리 정의되지 않는 한 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자가 통상적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다.

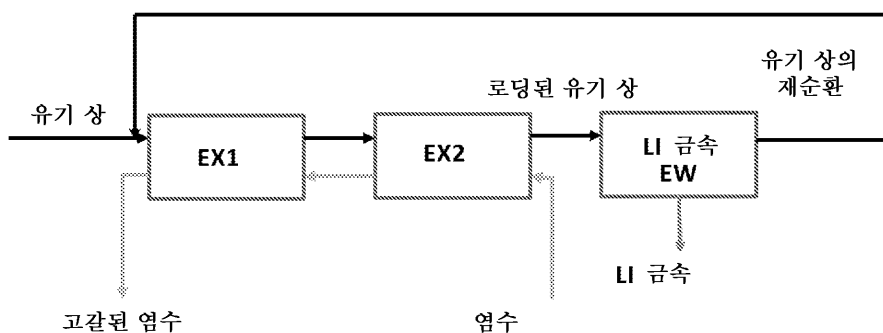
[0065] 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용된 단수 표현은 맥락상 달리 명확히 지적되어 있지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 동사 "포함한다" 및 그의 활용형은 비배타적인 방식으로 요소, 구성요소 또는 단계를 언급하는 것으로 해석되어야 한다. 언급된 요소, 구성요소 또는 단계는 명시적으로 언급되지 않은 다른 요소, 구성요소 또는 단계와 함께 존재하거나 활용되거나 결합될 수 있다. 동사 "작동상 연결하는(operatively connecting)" 및 그의 활용형은 이전에는 이어져 있지 않은 두 개 이상의 객체들 사이에 연결을 형성하기 위해 필요한, 전기적, 기계적 또는 유체적 접합을 포함하는, 임의의 유형의 접합을 완료하는 것을 의미한다. 제1 구성요소가 제2 구성요소에 작동상 연결된 경우 연결은 직접 또는 공통 연결부를 통해 발생할 수 있다. "임의로" 및 그의 다양한 형태는 후속적으로 설명된 이벤트 또는 상황이 발생할 수도 있고 발생하지 않을 수도 있음을 의미한다. 설명은 이벤트 또는 상황이 발생하는 경우 및 발생하지 않는 경우를 포함한다.

[0066] 조건부 언어, 예컨대, 특히 "할 수 있다", "할 수 있었다", "할 수도 있다" 또는 "있을 수 있다"는, 달리 구체적으로 언급되지 않거나 달리 사용된 맥락에서 이해되지 않는 한, 일반적으로 일부 구현은 특정한 특징, 요소, 및/또는 작업을 포함할 수 있지만 다른 구현은 포함하지 않는다는 것을 전달하도록 의도된다. 따라서, 이러한 조건부 언어는 일반적으로 특징, 요소, 및/또는 작업이 하나 이상의 구현에 어떤 식으로든 필요하거나 하나 이상의 구현이 사용자 입력 또는 프롬프팅이 있든 없든 이러한 특징, 요소, 및/또는 작업이 임의의 특정한 구현에 포함되거나 수행되어야 하는지의 여부를 결정하기 위한 논리를 반드시 포함해야 한다는 것을 시사하도록 의도되지 않는다.

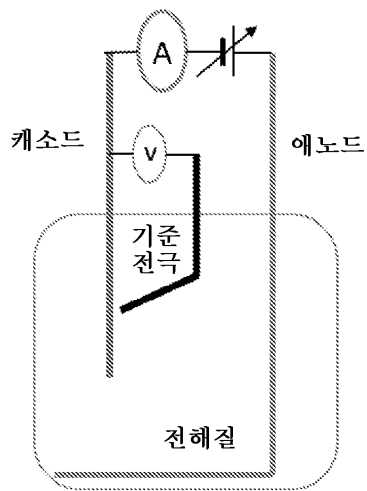
[0067] 그러므로, 본원에 설명된 시스템 및 방법은 목적을 수행하고 언급된 목표 및 이점뿐만 아니라, 그에 내재된 다른 것들을 달성하는 데 매우 적합하다. 시스템 및 방법의 예시적 실시양태가 개시 목적으로 주어졌지만, 요망되는 결과를 달성하기 위한 절차의 세부 사항에는 수많은 변경 사항이 존재한다. 이러한 수정 및 다른 유사한 수정은 그 자체로 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 용이하게 제안될 수 있으며 본원에 개시된 시스템 및 방법의 전의 및 첨부된 청구범위 내에 포함되도록 의도된다.

도면

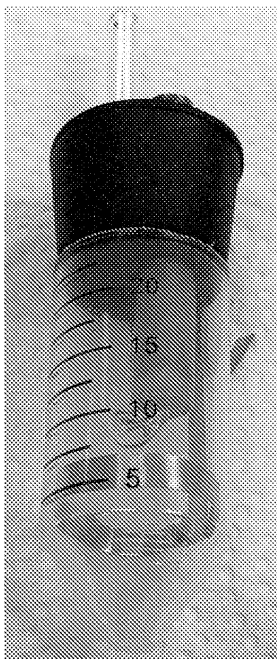
도면1



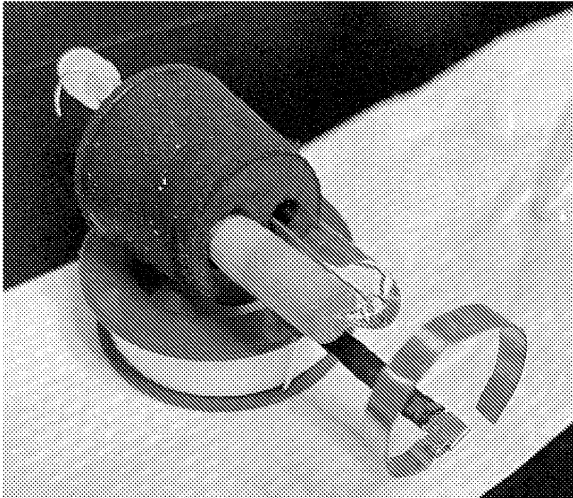
도면2



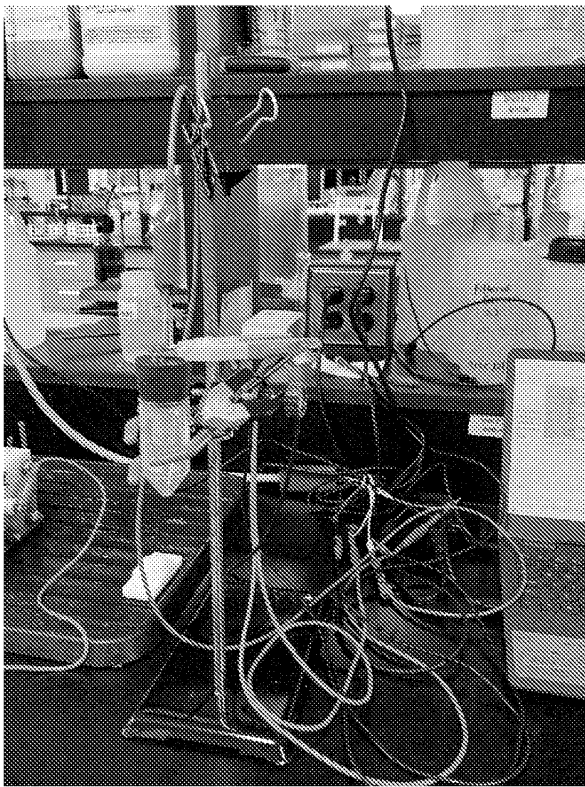
도면3



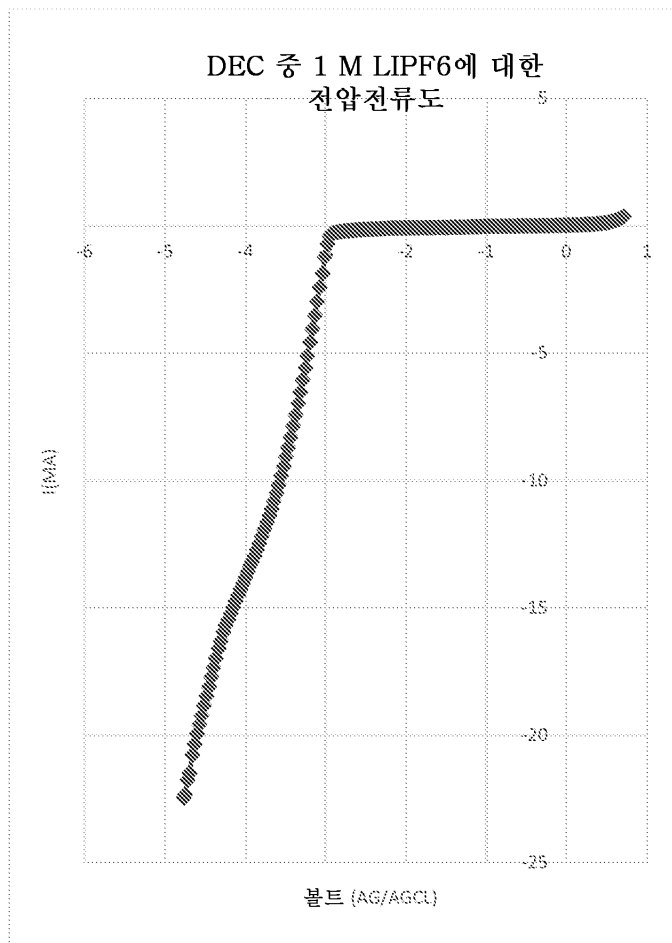
도면4



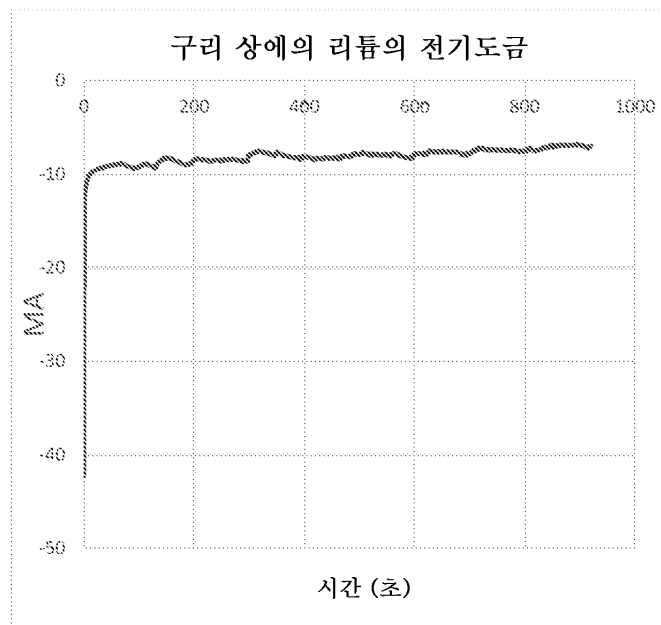
도면5



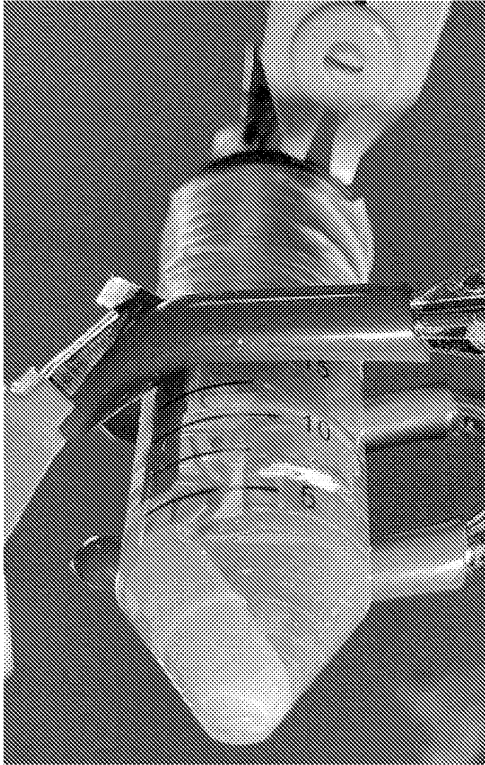
도면6



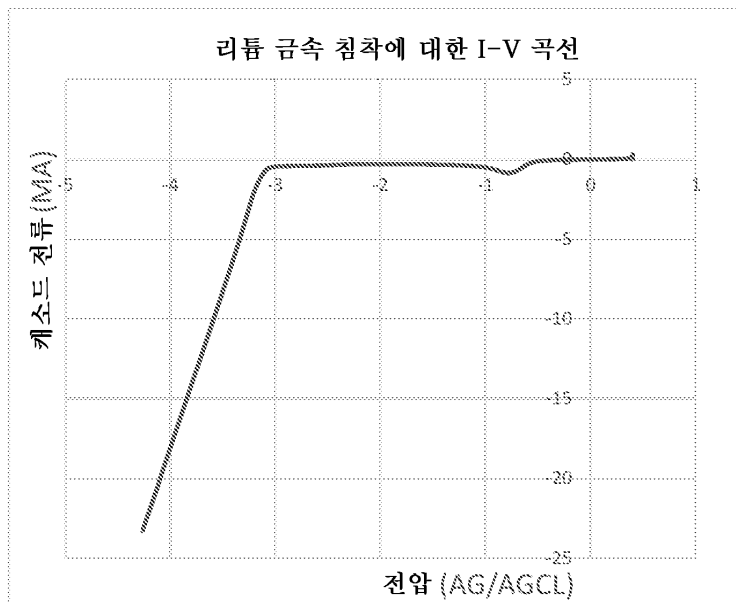
도면7



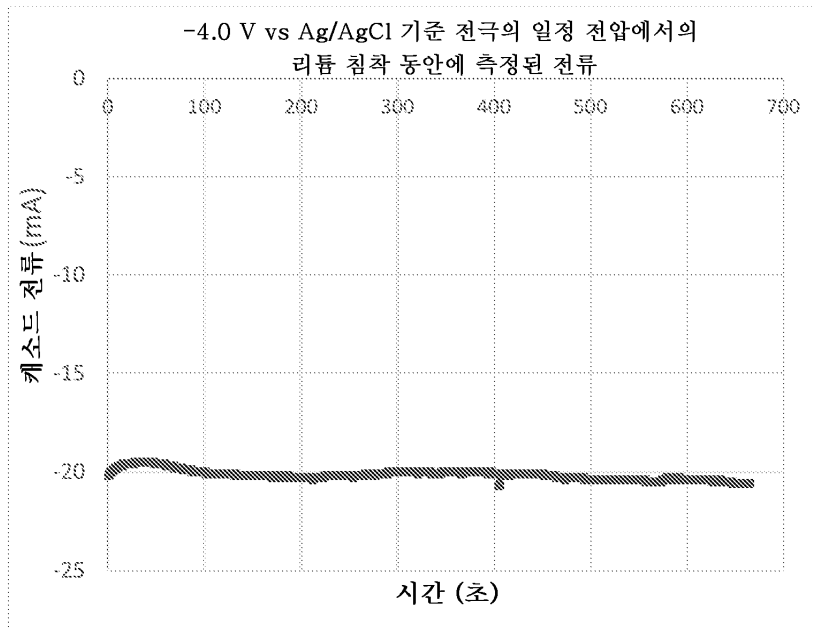
도면8



도면9

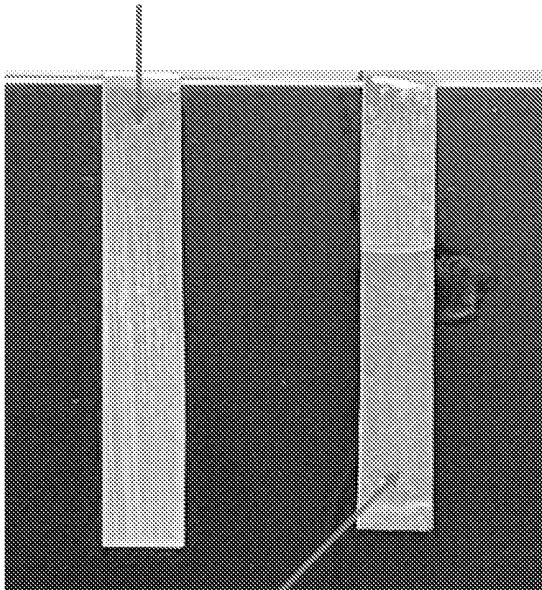


도면10



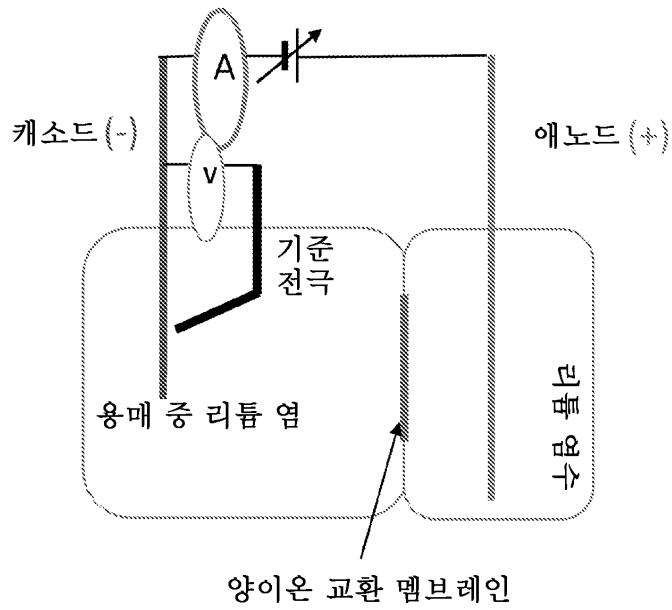
도면11

리튬 금속 도금 전의 구리 스트립

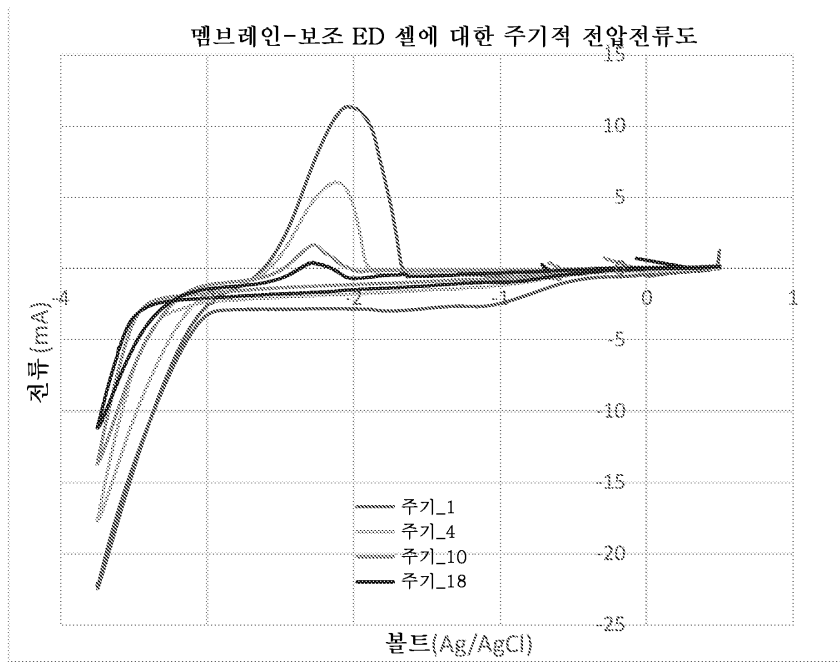


본원에 설명된 방법에 의해 도금된
리튬 금속을 갖는 구리 스트립

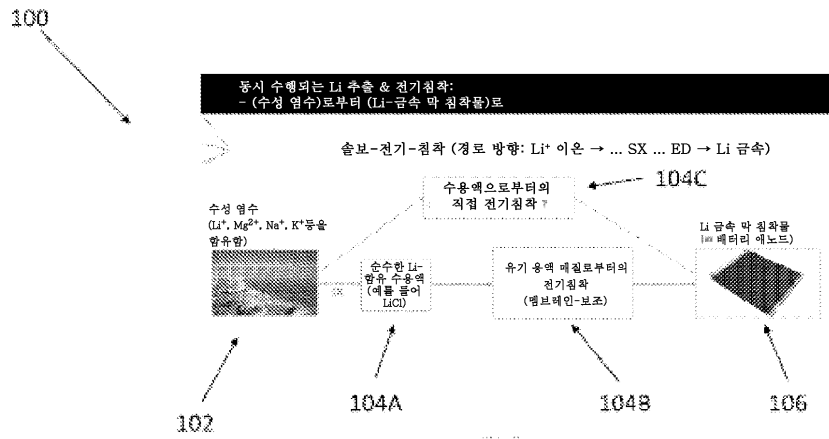
도면12



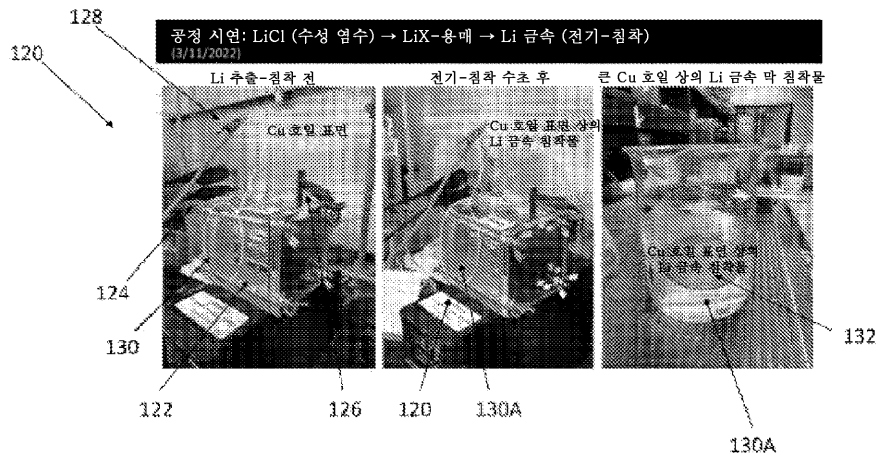
도면13



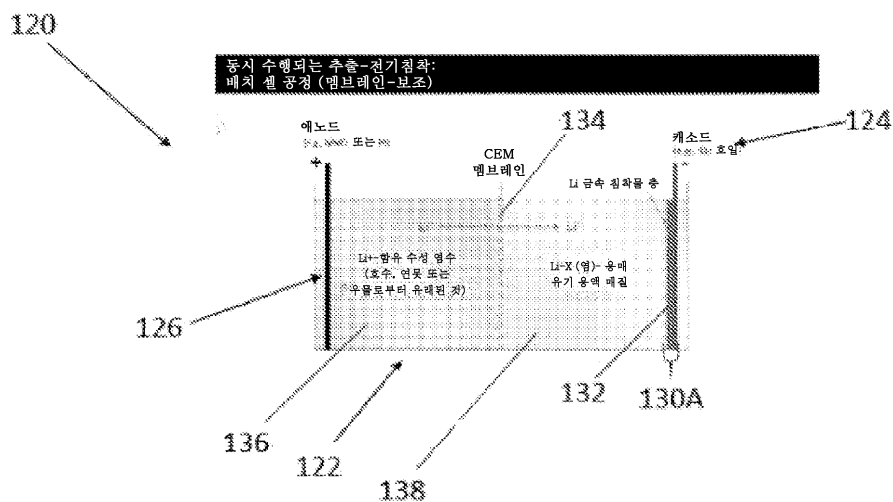
도면14



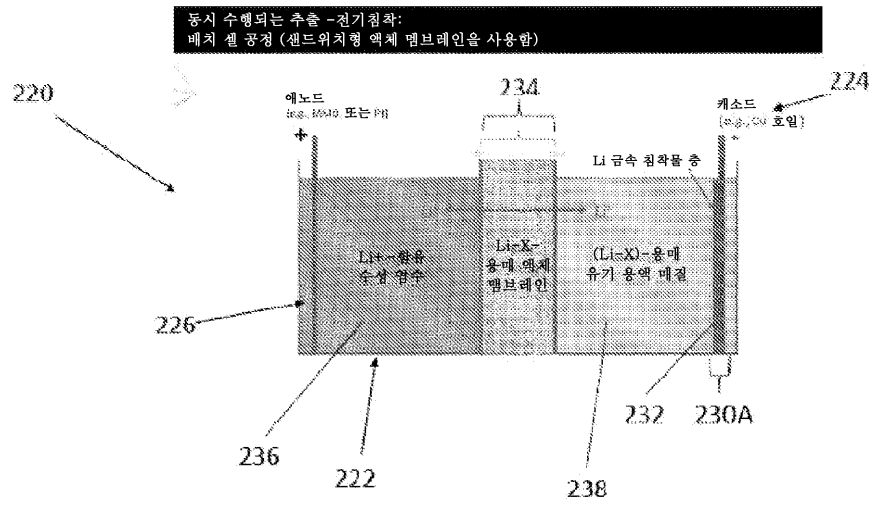
도면15a



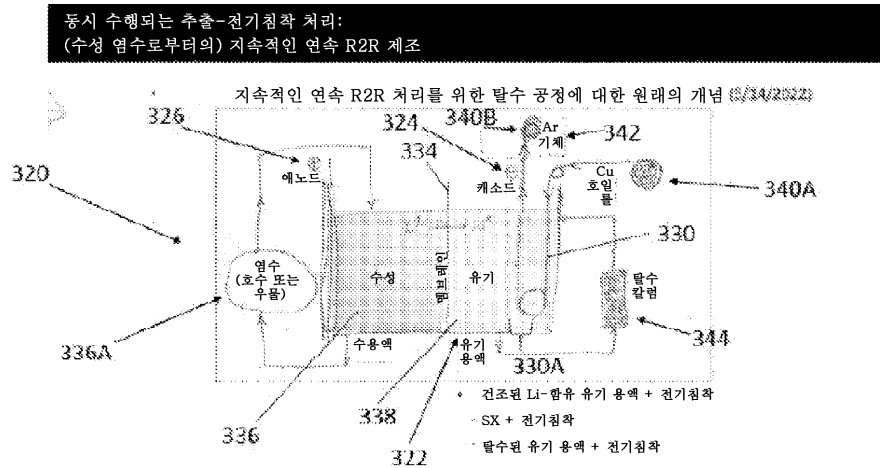
도면15b



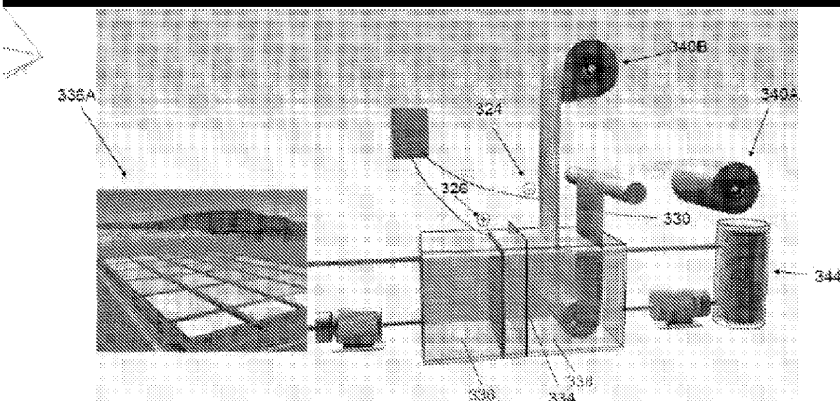
도면16



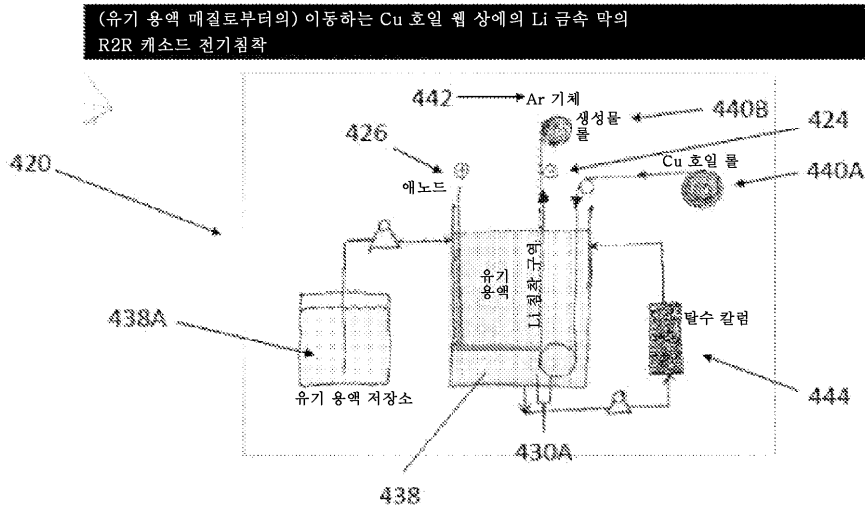
도면17



• Li 추출 + 침착을 위한 연속 R2R 처리



도면18



도면19

